

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-025790

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C22C 23/02

(21)Application number : 04-097321

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD
METALLGES AG

(22)Date of filing : 25.03.1992

(72)Inventor : NINOMIYA RYUJI
KUBOTA KOHEI
GUENTER NAITE
EBERHARD E SCHMIDT

(54) HIGH-STRENGTH MAGNESIUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat resistant light-weight magnesium alloy for general purpose which is excellent in strength both at a room temperature and at a high temperature and suitable for the engine parts of an automobile in which the light weight and heat resistance are requested.

CONSTITUTION: This magnesium alloy excellent in strength both at a room temp. and at a high temp. contains, by weight, 2-10% aluminum and 1.4-10% calcium wherein the ratio of Ca/Al is ≥ 0.7 and also contains, as necessary, each $\leq 2\%$ zinc, silicon and at least one element selected from a group comprised of $\leq 4\%$ rare earth metal element and the balance magnesium with inevitable impurities.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.06.1997

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2741642

[Date of registration] 30.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection] 09-11651[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection] 09.07.1997

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-25790

(43) 公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int.Cl.⁵
C 2 2 C 23/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-97321

(22) 出願日 平成4年(1992)3月25日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(71) 出願人 591082281

メタルゲゼルシャフト アクチエンゲゼル
シャフト

METALLGESELLSCHAFT

AKTIENGESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国 D-6000 フランクフ

ルト・アム・マイン ロイターウエーク

14

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度マグネシウム合金

(57) 【要約】

【構成】 アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.4～10重量%を含有し、Ca/Alの比が0.7以上であり、所望により更にそれぞれ2重量%以下の亜鉛及びケイ素、及び4重量%以下の希土類元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなる室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金。

【効果】 本発明の合金は、従来実用されている汎用のMg-Al-Zn-Mn系合金よりも室温及び高温強度に優れており、軽量且つ耐熱性が要求される自動車エンジン部品に適した汎用の耐熱性軽量マグネシウム合金である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.4～10重量%を含有し、 Ca/Al の比が0.7以上であり、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金。

【請求項2】 アルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.4～10重量%を含有し、 Ca/Al の比が0.7以上であり、更にそれぞれ2重量%以下の亜鉛、マンガン、ジルコニウム及びケイ素、及び4重量%以下の希土類元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金に関し、より詳しくは自動車エンジン部品などの軽量化において要請されている473K程度までの高温でも十分な強度を有するマグネシウム合金に関する。

【0002】

【従来の技術】近年地球環境保全の意識の高まりから、自動車の燃費向上の要請が強まり、自動車用軽量材料の開発が強く求められようになってきた。

【0003】マグネシウム合金は現在実用化されている金属材料の中で最も低密度であり、今後の自動車用軽量材料として強く期待されている。現在最も一般的に用いられているマグネシウム合金は $Mg-Al-Zn-Mn$ 系合金（例えば、AZ91合金= $Mg-9Al-1Zn-0.5Mn$ ）であり、この合金の鋳造技術等の周辺技術は完成段階にあり、自動車軽量化にあたって先ずこの合金が検討されている。また、耐熱用マグネシウム合金としてマグネシウムに希土類元素（RE）を添加した合金、例えば $Mg-RE-Zr$ 系合金が開発されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の $Mg-Al-Zn-Mn$ 系合金は393K以上で強度が低下し、自動車エンジン部品の中でも耐熱性が要求される用途には適さない。また、上記の耐熱性 $Mg-RE-Zr$ 系合金においてはREは重元素であるため溶湯中でREが下部に偏る傾向があり、また必須成分として用いているZrの添加が不安定であり、コスト高になる。

【0005】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、耐熱性と室温強度の両方が要求される自動車エンジン部品用材料に適した新規な高強度マグネシウム合金を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題

2

を解決するために種々検討を重ねた結果、マグネシウムに適量のアルミニウムと適量のカルシウムとを所定の比率で添加することにより室温及び高温での強度が向上することを見出した。

【0007】上記AZ合金等にカルシウムを添加することにより室温及び高温での強度が向上することは既に知られている。しかしながら、これらの場合のカルシウム添加量は一般に0.15重量%以下であり、AZ合金の強度を補完する程度に用いられているに過ぎない。これに対し、カルシウム添加量を1.4～10重量%とし、且つアルミニウム添加量の0.7倍以上とすることにより室温及び高温での強度が著しく向上することを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金はアルミニウム2～10重量%及びカルシウム1.4～10重量%を含有し、 Ca/Al の比が0.7以上であり、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする。

【0009】本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金は、所望により、更にそれぞれ2重量%以下の亜鉛、マンガン、ジルコニウム及びケイ素、及び4重量%以下の希土類元素（例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル）からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有することができ。

【0010】本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においては、アルミニウムはマグネシウム固溶し、時効硬化性を示し、合金の機械的性質を向上させる。アルミニウムの添加効果はその添加量の増加に伴って増加するが、2重量%未満では不十分であり、また10重量%で飽和に達する。更にアルミニウムの添加量が増加するに従って合金の伸びが低下する。従って、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においてはアルミニウム添加量を2～10重量%、好ましくは3～9重量%とする。

【0011】本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においては、カルシウムは高温強度の向上に有効な元素である。しかしカルシウムの添加量が1.4重量%未満の場合及び Ca/Al の比が0.7未満の場合にはその合金の高温強度が不十分である。またカルシウム添加量の増加に伴って高温強度は向上するが、コスト高になる。コスト面を考慮するとカルシウムを10重量%を超えて添加してもメリットがない。 Ca/Al の比を0.7以上にするとマグネシウム合金中に晶出する析出物の組織形態が変化し、 $Mg-Ca$ 化合物が晶出して優れた高温強度特性を示すようになる。従って、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においてはカルシウム添加量を1.4～10重量%、好ましくは2～8重量%とし、 Ca/Al の比を0.7以上、好ましくは0.75以上とする。

【0012】Mg-A1合金に一般に2重量%以下の量で添加されている亜鉛は本発明のマグネシウム合金においても有効であり、強度を向上させる効果を有する。しかし亜鉛の添加量が2重量%を超えるとMg-A1化合物の晶出が生じるので好ましくない。

【0013】Mg合金に一般に2重量%以下の量で添加されているジルコニウム及びマンガンは本発明のマグネシウム合金においても有効であり、組織を微細にし、強度を向上させる効果を有する。

【0014】本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においては、ケイ素とカルシウムとの組み合わせは極めて有効であり、高温強度を向上させる効果を有する。しかしケイ素の添加量が2重量%を超えると初晶Mg₂Siが粗大となり、機械的強度が低下するので好ましくない。

【0015】希土類元素（例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル）はマグネシウム合金の高温強度を向上させることは公知であり、最近、特にネオジム及びイットリウムが耐熱用マグネシウム合金に使われている。この効果はカルシウムとの併用により更に向上することが判明した。この併用によ*

例番号	合 金 組 成				その他
	Al	Ca	Mg		
実施例1	3.0	3.0	残		
実施例2	3.0	5.0	残		
実施例3	6.0	5.0	残		
実施例4	9.0	7.0	残		
実施例5	3.0	3.0	残		Zn:1.8
実施例6	3.0	3.0	残		Mn:1.8
実施例7	3.0	3.0	残		Zr:1.8
実施例8	3.0	3.0	残		Si:1.8
実施例9	3.0	3.0	残		Mn:3.5
実施例10	3.0	3.0	残		Nd:3.5
実施例11	3.0	3.0	残		Y:3.5
実施例12	3.0	3.0	残		Zr:1.8 Nd:3.5
比較例1	3.0	1.0	残		
比較例2	6.0	3.0	残		
比較例3	9.0	5.0	残		

【0018】

【発明の効果】本発明のマグネシウム合金は、従来実用されている汎用のMg-A1-Zn-Mn系合金よりも

*る効果の向上は希土類元素添加量4重量%で飽和する。コスト面を考慮すると希土類元素を4重量%を超えて添加してもメリットがない。

【0016】

【実施例】

実施例1～12及び比較例1～3

アルゴン雰囲気下の真空溶解炉に、表1に示す組成の合金となるように原材料をを装入し、溶解させた。坩堝としてSUS304材を使用し、フラックス等は使用しなかった。その溶湯を25mm×50mm×300mmの金型中に鑄込んで試験用鑄物を作成した。このようにして得た試験用鑄物からJIS4号試験片を作成した。なお、熱処理はいずれも500K、10時間である。これらの試験片を用いて以下の試験を実施した：

引張試験：インストロン引張試験機によりクロスヘッド速度10mm/min、測定温度298K及び473K、引張強度の測定単位=MPa、破断時伸び=%で測定。

測定結果は表1に示す通りであった（表中の%は破断時伸びである）。

【0017】

【表1】

298K	473K
引張強度	引張強度
250 4	180 8
260 4	185 8
270 3	190 7
290 3	195 6
270 4	190 9
260 4	190 8
260 4	190 8
260 4	190 8
280 3	200 6
280 3	200 6
280 3	200 6
290 3	200 6
240 4	110 8
260 3	120 7
280 3	130 7

室温及び高温強度に優れており、軽量且つ耐熱性が要求される自動車エンジン部品に適した汎用の耐熱性軽量マグネシウム合金である。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】高強度マグネシウム合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム2～10重量%及びカルシ

ウム1.4~10重量%を含有し、Ca/Alの比が0.7以上であり、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金。

【請求項2】 アルミニウム2~10重量%及びカルシウム1.4~10重量%を含有し、Ca/Alの比が0.7以上であり、更にそれぞれ2重量%以下の亜鉛及びケイ素、及び4重量%以下の希土類元素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金に関し、より詳しくは自動車エンジン部品などの軽量化において要請されている473K程度までの高温でも十分な強度を有するマグネシウム合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年地球環境保全の意識の高まりから、自動車の燃費向上の要請が強まり、自動車用軽量材料の開発が強く求められようになってきた。

【0003】 マグネシウム合金は現在実用化されている金属材料の中で最も低密度であり、今後の自動車用軽量材料として強く期待されている。現在最も一般的に用いられているマグネシウム合金はMg-Al-Zn-Mn系合金（例えば、AZ91合金=Mg-9Al-1Zn-0.5Mn）であり、この合金の鋳造技術等の周辺技術は完成段階にあり、自動車軽量化にあたってまずこの合金が検討されている。また、耐熱用マグネシウム合金としてマグネシウムに希土類元素（RE）を添加した合金、例えばMg-RE-Zr系合金が開発されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のMg-Al-Zn-Mn系合金は393K以上で強度が低下し、自動車エンジン部品の中でも耐熱性が要求される用途には適さない。また、上記の耐熱性Mg-RE-Zr系合金においてはREは重元素であるため溶湯中でREが下部に偏る傾向があり、また必須成分として用いているZrの添加が不安定であり、コスト高になる。

【0005】 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、耐熱性と室温強度の両方が要求される自動車エンジン部品用材料に適した新規な高強度マグネシウム合金を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記の課題を解決するために種々検討を重ねた結果、マグネシウムに適量のアルミニウムと適量のカルシウムとを所定の比率で添加することにより室温及び高温での強度が向上す

ることを見出した。

【0007】 上記AZ合金等にカルシウムを添加することにより室温及び高温での強度が向上することは既に知られている。しかしながら、これらの場合のカルシウム添加量は一般に0.15重量%以下であり、AZ合金の強度を補完する程度に用いられているに過ぎない。これに対し、カルシウム添加量を1.4~10重量%とし、且つアルミニウム添加量の0.7倍以上とすることにより室温及び高温での強度が著しく向上することを見出し、本発明に到達した。

【0008】 即ち、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金はアルミニウム2~10重量%及びカルシウム1.4~10重量%を含有し、Ca/Alの比が0.7以上であり、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなることを特徴とする。

【0009】 本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金は、所望により、更にそれぞれ2重量%以下の亜鉛及びケイ素、及び4重量%以下の希土類元素（例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル）からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含有することができる。

【0010】 本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においては、アルミニウムはマグネシウムに固溶し、時効硬化性を示し、合金の機械的性質を向上させる。アルミニウムの添加効果はその添加量の増加に伴って増加するが、2重量%未満では不十分であり、また10重量%で飽和に達する。更にアルミニウムの添加量が増加するに従って合金の伸びが低下する。従って、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においてはアルミニウム添加量を2~10重量%、好ましくは3~9重量%とする。

【0011】 本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においては、カルシウムは高温強度の向上に有効な元素である。しかしカルシウムの添加量が1.4重量%未満の場合及びCa/Alの比が0.7未満の場合にはその合金の高温強度が不十分である。またカルシウム添加量の増加に伴って高温強度は向上するが、コスト高になる。コスト面を考慮するとカルシウムを10重量%を越えて添加してもメリットがない。Ca/Alの比を0.7以上にするとマグネシウム合金中に晶出する析出物の組織形態が変化し、Mg-Ca化合物が晶出して優れた高温強度特性を示すようになる。従って、本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においてはカルシウム添加量を1.4~10重量%、好ましくは2~8重量%とし、Ca/Alの比を0.7以上、好ましくは0.75以上とする。

【0012】 Mg-Al合金に一般に2重量%以下の量で添加されている亜鉛は本発明のマグネシウム合金においても有効であり、強度を向上させる効果を有する。しかし亜鉛の添加量が2重量%を越えるとMg-Al化合

物の品出が生じるので好ましくない。

【0013】本発明の室温及び高温強度に優れたマグネシウム合金においては、ケイ素とカルシウムとの組合せは極めて有効であり、高温強度を向上させる効果を有する。しかしケイ素の添加量が2重量%を超えると初晶Mg₂Siが粗大となり、機械的強度が低下するので好ましくない。

【0014】希土類元素（例えば、イットリウム、ネオジム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル）はマグネシウム合金の高温強度を向上させることは公知であり、最近、特にネオジム及びイットリウムが耐熱用マグネシウム合金に使われている。この効果はカルシウムとの併用により更に向上することが判明した。この併用による効果の向上は希土類元素添加量4重量%で飽和する。コスト面を考慮すると希土類元素を4重量%を超えて添加してもメリットがない。

【0015】

例番号	合 金 組 成				298K		473K	
	Al	Ca	Mg	その他	引張強度	%	引張強度	%
実施例1	3.0	3.0	残		250	4	180	8
実施例2	3.0	5.0	残		260	4	185	8
実施例3	6.0	5.0	残		270	3	190	7
実施例4	9.0	7.0	残		290	3	195	6
実施例5	3.0	3.0	残	Zn:1.8	270	4	190	9
実施例6	3.0	3.0	残	Si:1.8	260	4	190	8
実施例7	3.0	3.0	残	Mn:3.5	280	3	200	6
実施例8	3.0	3.0	残	Nd:3.5	280	3	200	6
実施例9	3.0	3.0	残	Y:3.5	280	3	200	6
実施例10	3.0	3.0	残	Zr:1.8 Nd:3.5	290	3	200	6
比較例1	3.0	1.0	残		240	4	110	8
比較例2	6.0	3.0	残		260	3	120	7
比較例3	9.0	5.0	残		280	3	130	7

【0017】

【発明の効果】本発明のマグネシウム合金は、従来実用されている汎用のMg-Al-Zn-Mn系合金よりも

*【実施例】

実施例1～10及び比較例1～3

アルゴン雰囲気下の真空溶解炉に、表1に示す組成の合金となるように原材料を投入し、溶解させた。増塊としてSUS304材を使用し、フラックス等は使用しなかった。その溶湯を25mm×50mm×300mmの金型中に鋳込んで試験用鋳物を作成した。このようにして得た試験用鋳物からJIS4号試験片を作成した。なお、熱処理はいずれも500K、10時間である。これらの試験片を用いて以下の試験を実施した：

引張試験：インストロン引張試験機によりクロスヘッド速度10mm/min、測定温度298K及び473K、引張強度の測定単位=MPa、破断時伸び=%で測定。

測定結果は表1に示す通りであった（表中の%は破断時伸びである）。

【0016】

【表1】

室温及び高温強度に優れており、軽量且つ耐熱性が要求される自動車エンジン部品に適した汎用の耐熱性軽量マグネシウム合金である。

フロントページの続き

(72)発明者 二宮 隆二
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内
(72)発明者 久保田 耕平
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72)発明者 ギュンター ナイテ
ドイツ連邦共和国 D-6350 バッド ナ
ウハイム マイナスストラッセ 9
(72)発明者 エバハート イー シュミット
ドイツ連邦共和国 D-8755 アルゼナウ
アイ ウンターフランクフルト イグラ
ウアー ストラッセ 2E